

В. А. Черепанов, Л. Я. Гаврилова, Н. Е. Волкова,
А. С. Урусова, Т. В. Аксенова, Е. А. Киселев

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург

E-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Фазовые равновесия и термодинамические свойства оксидов в системах на основе редкоземельных, щелочноземельных и 3d-переходных (Mn, Fe, Co) металлов. Краткий обзор

Обзор посвящен исследованиям фазовых равновесий в системах на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов. Выделено несколько структурных семейств данных соединений и показано, что многие обнаруживают интересные для практического применения свойства, как высокая электропроводность, вплоть до сверхпроводящего состояния, магнитные характеристики, каталитическая активность процессов дожигания выхлопных газов, высокая подвижность в кислородной подрешетке и другое.

Ключевые слова: фазовые равновесия; манганиты; изобарно-изотермические диаграммы; твердые растворы.

© Черепанов В. А., Гаврилова Л. Я., Волкова Н. Е., Урусова А. С., Аксенова Т. В., Киселев Е. А., 2015

Введение

Исследование фазовых равновесий в системах на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов и термодинамических параметров оксидных фаз, образующихся в этих системах, было инициировано Владимиром Михайловичем Жуковским в 1977 г. под непосредственным руководством Александра Николаевича Петрова как развитие хоздоговорной тематики, проводимой с опытным предприятием ГИРЕДМЕТ. Работы по изучению системы Sm–Co–O и свойств оксидных фаз, в ней образующихся, были

затем распространены на другие редкоземельные элементы (РЗЭ) [1–8] и 3d-переходные металлы [9–13]. Характерной особенностью этих систем является образование в них оксидных фаз со структурой перовскита ABO_3 и родственных ей. Частичное замещение РЗЭ на щелочноземельные металлы (ЩЗМ) приводит к существенному изменению свойств, и именно они обнаружили широкий спектр интересных для практического применения свойств, таких как высокая электропроводность вплоть до сверхпроводя-

щего состояния, магнитные характеристики, каталитическая активность процессов дожигания выхлопных газов и разнообразных окислительно-восстановительных реакций, высокая подвижность в кислородной подрешетке и другое. Кроме того, частичное замещение в А-подрешетке при неизменном 3d-катионе в системах Ln–Т–О позволяет стабилизировать структуры, которые в данных условиях (температура и давление кислорода) являются термодинамически нестабильными.

Фазовые равновесия в системах с Т = Mn

Существенным отличием перовскитных фаз в Mn-содержащих системах Ln–Mn–О является то, что содержание кислорода в них на воздухе превышает стехиометрическое $\text{LnMnO}_{3+\delta}$. На самом деле подрешетка кислорода является комплектной, а нестехиометрия реализуется путем вакансионного разупорядочения катионных А- и В-подрешеток, и со структурной точки зрения правильнее представлять формулу такого манганита $\text{Ln}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ [14–24]. Другой особенностью, отличающей Mn-содержащие системы, является заметная область гомогенности по металлическим компонентам $\text{Ln}_{1-x}\text{MnO}_3$ и $\text{LnMn}_{1-x}\text{O}_3$ [13, 25–29]. При замещении РЗЭ на щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) образуются твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Пределы замещения зависят как от природы ЩЗМ, так от внешних условий (Т, P_{O_2}). На рис. 1, 2 приведены изобарно-изотермические диаграммы для систем La–M–Mn–О (M = Ca [30], Sr [31, 32]), соответственно.

Сложная взаимосвязь между пределом гетеровалентного замещения

Именно поэтому дальнейшее развитие исследований фазовых равновесий и термодинамической стабильности сложных оксидов были направлены на системы Ln–M–Т–О (где Ln = РЗЭ; M = Ca, Sr, Ba; Т = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). При определенной доле схожести (во всех возможно формирование фазы со структурой перовскита $\text{LnTO}_{3\pm\delta}$) эти системы все же имеют и заметные отличительные особенности в зависимости от природы компонентов.

лантана стронцием в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ с содержанием кислорода ($3\pm\delta$) при понижении давления хорошо иллюстрируется на рис. 3.

Компенсация заряда при замещении La^{3+} на Sr^{2+} может происходить за счет повышения степени окисления Mn либо за счет уменьшения содержания кислорода. Существенное уменьшение содержания кислорода на первом этапе уменьшения давления ($0,21\text{--}10^{-9}$ атм) [14, 33] приводит к возможно-

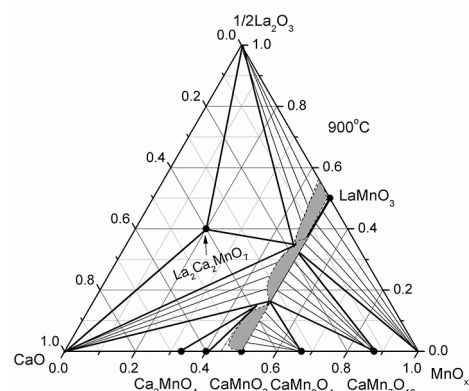


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Mn–О при 1100 °С на воздухе [30]

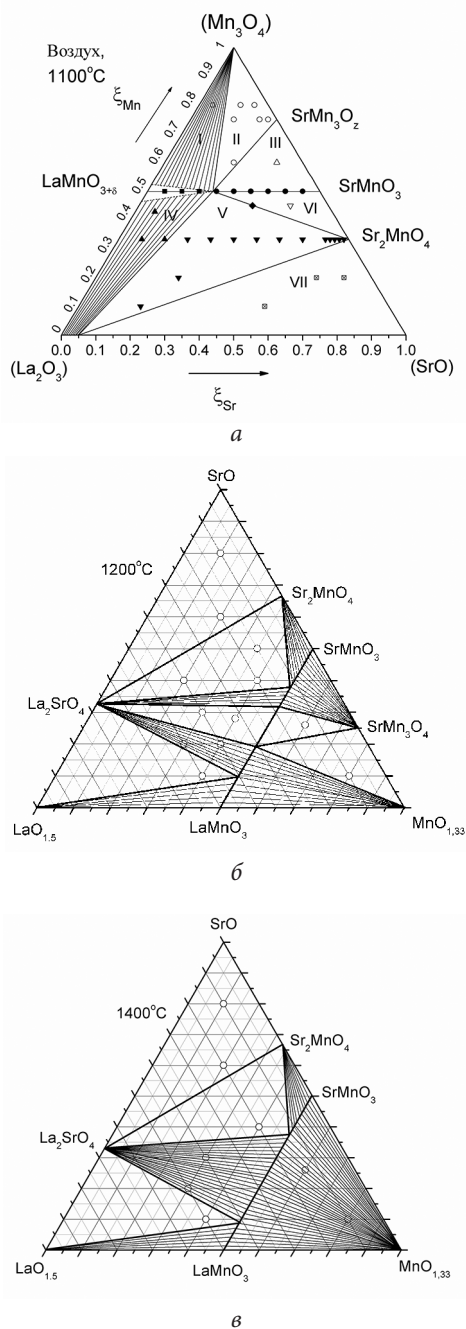


Рис. 2. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Mn–O на воздухе: при 1100 °C (а) [31]; 1200 °C (б) [32]; 1400 °C (в) [32]

сти увеличения содержание стронция в граничном составе (x). При дальнейшем понижении давления кислорода 10^{-9} – 10^{-13} атм потеря кислорода твердым раствором замедляется, зависимость $\delta = f(\text{Po}_2)$ выходит на плато [14, 33] и уменьшение степени окисления марганца реализуется путем уменьшения растворимости стронция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Обогащенные стронцием твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-(0.5+x)/2}$ ($0.67 \leq x \leq 1$) с кислородными вакансиями, упорядоченными в шестислойной перовскитоподобной структуре, при низкой активности кислорода (в присутствии NaH) и при низких температурах (не выше 400 °C) описаны в работе [34]. Следует заметить, что равновесие, реализуемое с понижением давления кислорода при разложении твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, является моновариантным, и поэтому метод измерения ЭДС в ячейках с твердым электролитом в его классическом варианте может быть при-

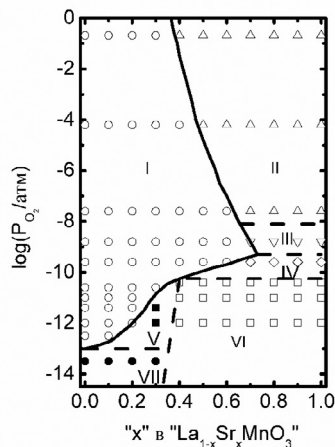


Рис. 3. Сечение « Po_2 -состав» фазовой диаграммы системы La–Sr–Mn–O вдоль линии $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ – $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ при 1100 °C [31]

менен с определенными оговорками, а трактовка результатов, полученных в работах [35, 36], вызывает сомнения. Использование более восстановительных условий позволяет получать фазы, принадлежащие гомологической серии Руддлесдена – Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, например, $n = 1$ $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_4$ [31], $n = 2$ $La_{1+x}M_{2-x}Mn_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) [37–39].

Полная диаграмма для системы La–Ba–Mn–O неизвестна, систематически исследовался лишь разрез $LaMnO_{3\pm\delta}$ – $BaMnO_{3\pm\delta}$, твердые растворы $La_{1-x}Ba_xMnO_{3\pm\delta}$ при 1100 °C на воздухе образуются в интервале $0 \leq x \leq 0,3$ [40–42]. Аналогично Sr-замещенным, содержание бария может быть увеличено в более восстановительных условиях (понижение давления кислорода, увеличение температуры) вплоть до $x = 0,5$, но при этом наблюдается эффект упорядочения с образованием фазы двойного перовскита $LaBaMn_2O_{6-\delta}$ [43]. Упорядочению подвергаются А-катионы: La и Ba располагаются

в чередующихся слоях, удваивая, таким образом, элементарную ячейку вдоль оси c , а также и вакансии кислорода, концентрируются в плоскости La–O, формируя при этом более сложные сверхструктуры [43, 44].

Систематического изучения фазовых равновесий для других РЗЭ не проводилось, предпринимались исследования отдельных составов $Ln_{1-x}MMnO_{3\pm\delta}$ [45–48], в том числе и двухслойных катион-упорядоченных $LnBaMn_2O_{5+\delta}$ [49–51]. Подобно La-содержащим системам получены и сложные оксиды Руддлесден – Поппер серии: $(Ln,M)_3Mn_2O_7$ [52–58], $(Ln,M)_2MnO_4$ [58–61]. Еще один класс соединений на основе РЗЭ, кальция и марганца $Ln_2Ca_2MnO_7$ получен при использовании высоких давлений (4 ГПа в присутствии $KClO_4$), структура которых построена путем чередования гексагональных перовскитоподобных слоев и графито-подобных Ca_2O -слоев [62, 63].

Фазовые равновесия в системах с $T = Fe$

Результаты систематического изучения фазовых равновесий в системах

La–M–Fe–O ($M = Ca, Sr$) при 1100 °C на воздухе представлены на рис. 4, 5 [64].

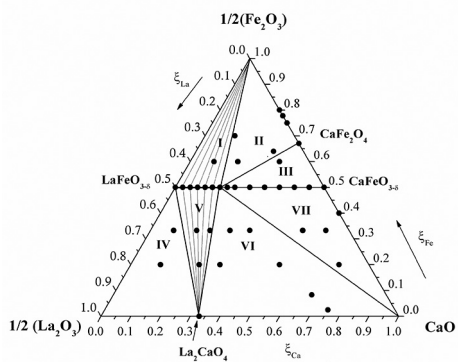


Рис. 4. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Fe–O при 1100 °C на воздухе [64]

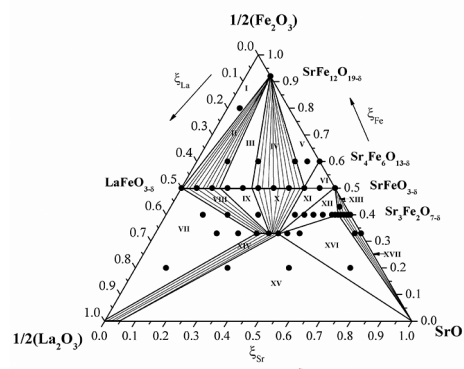


Рис. 5. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Fe–O при 1100 °C на воздухе [64]

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ кристаллизуются в структуре перовскита с двумя типами искажений: орторомбическими ($0 \leq x \leq 0,2$) и, начиная с $x = 0,5$, ромбоэдрическими, которые уменьшаются, позволяя описать структуру кубической ячейкой в интервале составов $0,6 \leq x \leq 0,8$ [64]. Области гомогенности существенным образом зависят от содержания кислорода и, следовательно, от условий обработки/получения, влияние которых усиливается при увеличении содержания стронция. Например, при температуре 1300 °C установленные области гомогенности составили: орторомбическая ячейка с пространственной группой $R\bar{b}m$ существует в интервале составов $0 \leq x \leq 0,2$, ромбоэдрическая ячейка ($R\bar{3}c$) – при $0,4 \leq x \leq 0,7$, кубическая ($Pm\bar{3}m$) при $0,8 \leq x \leq 1$ [65, 66]. Термогравиметрические исследования позволили оценить термическую стабильность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в атмосфере 95 % $\text{He} + 5\%$ H_2 , которая уменьшается с увеличением содержания стронция [66].

Многочисленные исследования свойств составов с общей формулой $\text{M}_2\text{LnFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [67–71], (которую иначе можно представить как $\text{Ln}_{0,33}\text{M}_{0,67}\text{FeO}_{3-\delta}$), получаемые, как правило, при высоких температурах 1200–1400 °C на воздухе и в ряде случаев обрабатываемые в инертной атмосфере, не дают, к сожалению, четкого ответа на вопрос, является ли этот состав уникальным или представляет один из областей гомогенности, хотя наблюдаемая доменная структура материала подтверждает преимущественное соотношение катионов $\text{M}/\text{Ln} = 2/1$ [67]. Упорядочение катионов в А-под-

решетке $\text{Ln}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{FeO}_{3-\delta}$ может быть взаимосвязано с кислородной нестехиометрией и домены с возможным упорядочением $\text{La}/\text{Sr} = 1/2$ в оксиде с $\delta = 0 - 0,1$, наблюдаемые электронной микроскопией, не фиксируются при $\delta = 0,15 - 0,33$ [70, 71]. Другим подтверждением взаимосвязи структуры и содержания кислорода могут служить результаты определения кислородной нестехиометрии и структурного анализа, как функции температуры для $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ [68].

Частичное замещение лантана на стронций стабилизирует первый член ряда Руддлсдена – Поппера состава $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{FeO}_4$ [64], а при температурах выше 1200 °C начинается формирование и следующего – $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ [72]. Квазибинарный разрез диаграммы $\text{LaFeO}_3 - \text{LaSrFeO}_4$ представлен на рис. 6 [72].

Помимо упомянутых фаз, зафиксировано начало формирования третьего члена гомологической серии $n = 3$ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ [73], содержание кислорода в котором варьируется в пре-

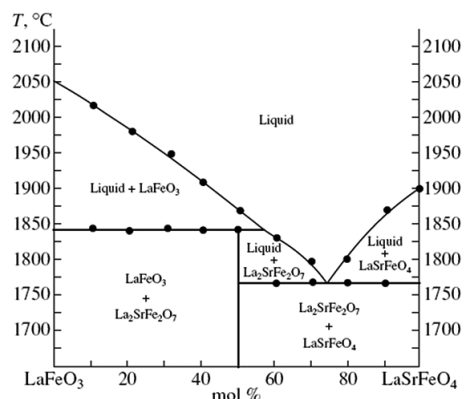


Рис 6. Квазибинарный разрез диаграммы $\text{LaFeO}_3 - \text{LaSrFeO}_4$ при атмосферном давлении [72]

делах $0,1 \leq x \leq 0,8$ в зависимости от условий получения и обработки [74].

Систематических исследований фазовых равновесий в системах Ln–(Ca, Sr)–Fe–O к настоящему моменту не проводилось. Получены и исследованы отдельные твердые растворы, например, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0,6 < x < 0,8$) [75], $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [76], $\text{Sr}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$ [77]. Кроме того, как и для La-содержащих соединений, в системах Ln–Sr–Fe–O зафиксировано формирование слоистых фаз состава $\text{LnSr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Eu), имеющих тетрагональную симметрию [78].

Сведения о фазовых равновесиях в системе La–Ba–Fe–O практически отсутствуют, известно о возможности получения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [79, 80], а также о слоистой фазе $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [81].

Также как и в Mn-содержащих системах, значительная разница в разме-

рах бария и РЗЭ с порядковым номером больше, чем у лантана приводит к образованию упорядоченных слоистых структур. Много внимания уделяется исследованию условий получения и свойств фаз с общей формулой $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ [82–84]. Как отмечалось выше, получение такого рода фаз существенным образом определяется условиями обработки (температурой и давлением кислорода), а возможность упорядочения в катионной подрешетке связана как с содержанием кислорода, так и с разностью радиусов А-катионов [85–87]. Получение двуслойно упорядоченных структур $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ возможно при температурах выше 620°C и пониженном парциальном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} = 10^{-12,44} - 10^{-29,4}$ атм) [88–90]. Для Ln = Sm при атмосферном давлении установлено существование пятислойных оксидных фаз $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [91].

Фазовые равновесия в системах с Т = Со

Фазовые равновесия в системах La–M–Co–O (M = Ca, Sr, Ba) достаточно подробно изучены в ряде работ

[92–96] при различных температурах и атмосферном давлении (рис. 7–9).

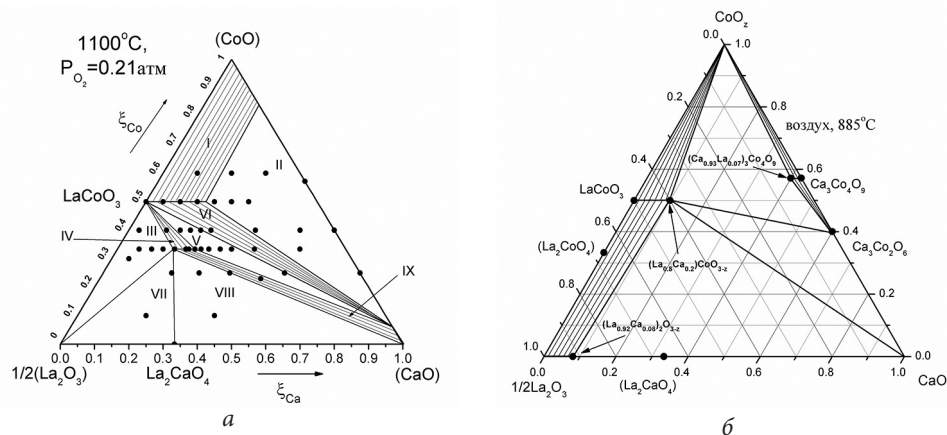


Рис. 7. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Co–O на воздухе: а – при 1100°C [92, 95]; б – 885°C [93]

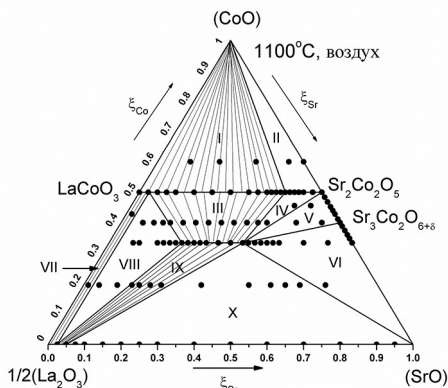


Рис. 8. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Co–O при 1100 °C на воздухе [94]

Область гомогенности замещенных кобальтитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ зависит от условий термической обработки. Так, отжиг образцов при атмосферном давлении и 885 °C позволил получить однофазные образцы в интервале составов $0 \leq x \leq 0,2$ [93], при 1100 °C авторами [92, 95] граница существования проведена между $x = 0,3$ и $x = 0,4$, в то время как при отжиге оксидов при 1200 °C область существования твердых растворов простирается вплоть до $x = 0,5$ [97, 98]. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ кристаллизуются в орторомбической ячейке, при этом отмечено уменьшение ромбоэдрических искажений с ростом значения x [97]. Аналогично введение стронция и бария в подрешетку LaCoO_3 приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений в интервале $0,0 \leq x < 0,5$ [94–96, 99] и оксиды с $0,5 \leq x < 0,65$ ($M = \text{Sr}$) и $0,5 \leq x \leq 0,8$ ($M = \text{Ba}$) имеют идеальную кубическую структуру. Дальнейшее увеличение содержания стронция $0,65 \leq x \leq 0,8$ приводит к появлению орторомбических искажений кубической структуры [94]. Установленная область гомогенности $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ значитель-

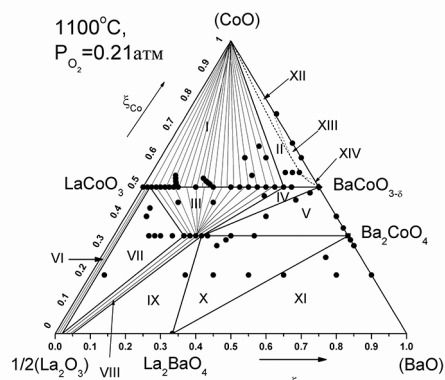


Рис. 9. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ba–Co–O при 1100 °C на воздухе [92, 96]

но меньше найденной для Sr- и Ba-замещенных кобальтитов лантана. Это может быть связано отчасти с размерным фактором, так как уменьшение размера катиона в позиции A уменьшает устойчивость перовскитовых фаз [100], но главным образом с тем, что валентное состояние ионов кобальта определяет термодинамическую стабильность этих систем [94].

На воздухе при 1100 °C фаза La_2CoO_4 не образуется [12, 101]. Введение щелочноземельного металла в подрешетку лантана повышает среднюю степень окисления кобальта в твердом растворе $(\text{La}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{CoO}_4$, стабилизируя тем самым фазу со структурой типа K_2NiF_4 [93–96, 102]. Области существования твердых растворов при $T = 1100$ °C и $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм лежат в интервале составов $0,25 \leq y \leq 0,3$ для $M = \text{Ca}$ [92, 95]; $0,30 \leq y \leq 0,55$ для $M = \text{Sr}$ [94]; $0,300 \leq y \leq 0,375$ для $M = \text{Ba}$ [92, 96].

Результаты комплексного исследования фазовых равновесий в системах La–M–Co–O ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $M = \text{Ca}, \text{Ba}$) представлены на рис. 10, 11, 12 [103, 104].

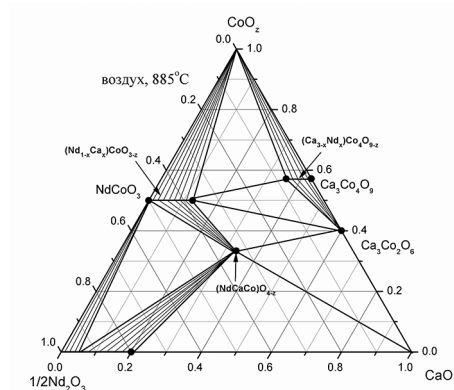


Рис. 10. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Nd–Ca–Co–O при 885 °С на воздухе [103]

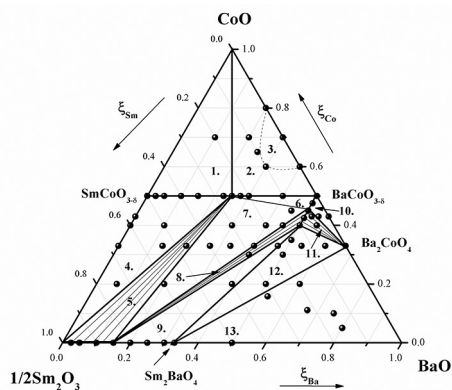


Рис. 12. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Sm–Ba–Co–O при 1100 °С на воздухе [104]

Информация о промежуточных соединениях, образующихся в системах Ln–M–Co–O (M = Ca, Sr), достаточно ограничена. При частичном замещении кальция на РЗЭ в кобальтатах $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0,15$) [105, 106] и $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) [103] наблюдается повышение температуры разложения соответствующих оксидов. Область существования твердых растворов на основе ортокобальтита неодима $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ограничивается значением $x = 0,25$ [103]. В ряду

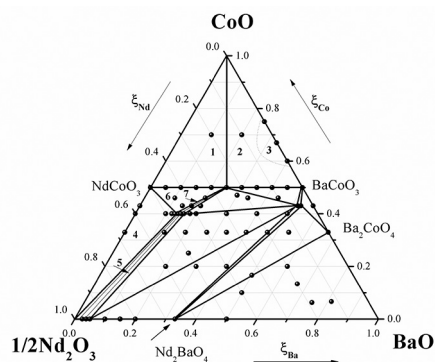


Рис. 11. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Nd–Ba–Co–O при 1100 °С на воздухе [104]

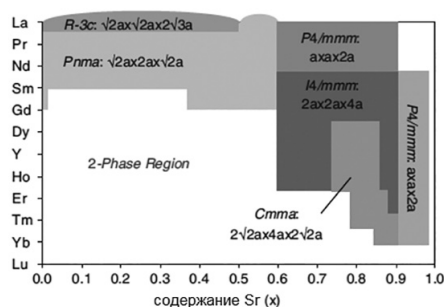


Рис. 13. Диаграмма фаз перовскитоподобных структур $\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ при 300K [109]

« $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ » образуются несколько оксидных фаз, кристаллизующихся в разном структурном типе, в зависимости от природы РЗЭ [106–109] (рис. 13).

Фазы, относящиеся к гомологическому ряду Руддлеслида – Поппера, $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ (M = Ca, Ln = Pr – Gd; M = Sr, Ln = Pr, Sm) [103, 111–113] получены и исследованы на воздухе.

При рассмотрении систем Ln–Ba–Co–O большое внимание уделяется упорядоченным двуслойным перов-

скитам $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [114–121]. В отличие от железо- и марганец-содержащих систем, соединения с подобной структурой термодинамически стабильны при атмосферном давлении. В зависимости от радиуса РЗЭ и условий синтеза оксидов возможно образование нескольких типов сверхструктуры, характеризующихся чередованием плоскостей, содержащих атомы РЗЭ или

бария, и с упорядочением кислорода и его вакансий в слоях LnO_8 [114].

Для ряда РЗЭ получены и описаны отдельные соединения $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) [104], $\text{Nd}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_7$ ($0,70 \leq x \leq 0,80$) [104] и отнесенные к фазам типа Руддлеслидена – Поппера $\text{Ln}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [121, 123].

1. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М., Черепанов В. А., Неудачина Г. К. Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). *Журнал неорганической химии*. 1981;26(12): 3190–3194.
2. Черепанов В. А., Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Горчакова О. В., Жуковский В. М. Электрические свойства двойных оксидов редкоземельных элементов и кобальта состава RCoO_3 . *Журнал физической химии*. 1981;55(7): 1856–1857.
3. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М. Термодинамические свойства кобальтитов РЗЭ типа RCoO_3 . *Журнал физической химии*. 1984;58(1):50–53.
4. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Жуковский В. М. Фазовые диаграммы систем Ln-Co-O ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$). *Журнал неорганической химии*. 1983;28(11):2938–2943.
5. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Термодинамическая устойчивость кобальтитов LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) на воздухе. *Изв. АН СССР. Неорганический материалы*. 1983 ; 19 (12) : 2027–2030. (Kropanev A. Yu., Petrov A. N. Thermal-stability of SmCoO_3 , EuCoO_3 , GdCoO_3 , TbCoO_3 , DyCoO_3 , HoCoO_3 cobaltites in air. *Inorg. mater.* 1983;19 (12):1782–1785.)
6. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Рабинович Л. Я. Исследование твердофазных взаимодействий Ln_2O_3 с CoO ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$). *Журнал неорганической химии*. 1983;28(10):2609–2612.
7. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Рабинович Л. Я. Твердофазный синтез кобальтитов РЗЭ. состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1984;20(1):139–143.
8. Петров А. Н., Черепанов В. А., Новицкий Е. М., Жуковский В. М. Термодинамика системы La-Co-O . *Журнал физической химии*. 1984;58(11):2662–2666.
9. Черепанов В. А., Петров А. Н., Гримова Л. Ю., Новицкий Е. М. Термодинамические свойства системы La-Ni-O . *Журнал физической химии*. 1983;57(4): 859–863.
10. Петров А. Н., Зуев А. Ю., Черепанов В. А., Кропанев А. Ю., Хрустов В. Р. Фазовые равновесия и термодинамические свойства сложных оксидов в системе La-Cu-O . *Изв. АН СССР. Неорганический материалы*. 1987;23(6):949–954.

11. Петров А. Н., Зуев А. Ю., Черепанов В. А., Конончук О. Ф. Термодинамические свойства сложных оксидов в системе Pr–Cu–O и Nd–Cu–O. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1987;23(6):1044–1045.
12. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln–M–O systems (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu). *J. Solid State Chem.* 1988;77(1):1–14.
13. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N. Phase equilibria in the Ln–Mn–O system (Ln = Pr, Nd) and general aspects of the stability of the perovskite phase LnMeO_3 . *J. Phys. Chem. Solids*. 1994;55(3):229–235.
14. Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : nonstoichiometry and defect structure. *J. Solid State Chem.* 1989;83:52–60.
15. Kamata K., Nakajima T., Hayashi T., Nakamura T. Nonstoichiometric behavior and phase stability of rare earth manganites at 1200°C: 1. LaMnO_3 . *Mater. Res. Bull.* 1978;13:49–54.
16. Kamegashira N., Miyazaki Y. Oxygen pressure over LaMnO_{3+x} . *Mater. Chem. Phys.* 1984;11:187–194.
17. van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P., Helmhold R. B., Zandbergen H. W. The defect chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm d}$. 2. Structural aspects of $\text{LaMnO}_{3\pm d}$. *J. Solid State Chem.* 1994 ; 110 : 100–105.
18. Roosmalen J. A. M. van, Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm d}$. 3. The density of $(\text{La,A})\text{MnO}_{3+d}$ (A = Ca, Sr, Ba). *J. Solid State Chem.* 1994;110: 106–108.
19. Roosmalen J. A. M. van, Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm d}$. 4. Defect model for $\text{LaMnO}_{3\pm d}$. *J. Solid State Chem.* 1994;110:109–112.
20. Tofield B. C., Scott W. R. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* 1974;10:183–194.
21. Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C. N. R. Defect structure of LaMnO_3 . *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995;32:79–94.
22. Kamegashira N., Miyazaki Y. Nonstoichiometry and phase transition in NdMnO_3 . *Mater. Res. Bull.* 1984;19:1201–1206.
23. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Oxygen nonstoichiometry and crystal and defect structure of PrMnO_{3+y} and NdMnO_{3+y} . *J. Solid State Chem.* 1995;118(1):53–61.
24. Atsumi T., Ohgushi T., Namikata H., Kamegashira N. Oxygen nonstoichiometry of LnMnO_{3-d} (Ln = La, Pr, Nd, Sm and Y). *J. Alloys and Comp.* 1997 ; 252 : 67–70.
25. Roosmalen J. A. M. van, van Vlaanderen P., Cordfunke E. H. P., Ijdo W. L., Ijdo D. J. W. Phases in the perovskite-type LaMnO_{3+d} and the La_2O_3 – Mn_2O_3 phase diagram. *J. Solid State Chem.* 1995;114:516–523.
26. Takeda Y., Nakai S., Kojima T., Kanno R., Imanishi N., Shen Q. G., Yamamoto O., Mori M., Asakawa C., Abe T. Phase relation in the system $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3+z}$ (A = Sr and Ca). *Mater. Res. Bull.* 1991;26:153–162.

27. Pollert E., Jirak Z. Study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ perovskites. *J. Solid State Chem.* 1980;35: 262–266.
28. Töpfer J., Goodenough J. B. Transport and magnetic properties of the perovskites $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$. *Chem. Mater.* 1997;9:1467–1474.
29. Nakamura K. The defect chemistry of $\text{La}_{1-\Delta}\text{MnO}_{3+\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2003;173(2):299–308.
30. Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Du J., Lin J. H. Phase Equilibrium of the La–Ca–Mn–O system. *J. Solid State Chem.* 2001;156:237–241.
31. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I. Phase equilibria in the La–Sr–Mn–O system. *J. Solid State Chem.* 1997;134(1):38–44.
32. Majewski P., Benne D., Epple L., Aldinger F. Phase equilibria in the system La_2O_3 – SrO – Mn_3O_4 in air. *Intern. J. Inorg. Mater.* 2001;3:1257–1259.
33. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$. *Solid State Ionics.* 1991;49:111–118.
34. Dixon E., Hadermann J., Hayward M. A. Structures and Magnetism of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-(0.5+x)/2}$ ($0.67 \leq x \leq 1$) Phases. *Chem. Mater.* 2012;24:1486–1495.
35. Hildrum R., Brustad M., Changzhen W. Johannesen Ø. Thermodynamic properties of doped lanthanum manganites. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(8):817–924.
36. Atsumi T., Kamegashira N. Decomposition oxygen partial pressures of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La, Nd and Dy). *J. Alloys and Comp.* 1997;257:61–167.
37. Green M. A., Neumann D. A. Synthesis, Structure, and Electronic Properties of $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.* 2000;12:90–97.
38. Seshadri R., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Rao C. N. R. Structural Evolution and Electronic Properties of $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.* 1997;9:270–277.
39. Shen C. H., Liu R. S., Lin J. G., Huang C. Y. Phase stability study of $\text{La}_{1.2}\text{Ca}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Mater. Res. Bull.* 2001;36(5–6):1139–1148.
40. Cherepanov V. A., Filonova E. A., Voronin V. I., Berger I. F. Phase equilibria in the LaCoO_3 – LaMnO_3 – BaCoO_3 – BaMnO_3 system. *J. Solid State Chem.* 2000;153(2):205–211.
41. Kozhevnikov V. L., Leonidov I. A., Mitberg E. B., Patrakeev M. V., Baikov Y. M., Zakhvalinskii V. S., Lähderanta E. High-temperature thermopower and conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.35$). *J. Solid State Chem.* 2003 ; 172 (1) : 1–585.
42. Radaelli P. G., Marezio M., Hwang H. Y., Cheong S.-W. Structural Phase Diagram of Perovskite $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = La, Pr; A' = Ca, Sr, Ba): A New Imma Allotype. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):444–447.
43. Millange F., Caignaert V., Domengès B., Raveau B., Suard E. Order-Disorder Phenomena in New $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{6-x}$ CMR Perovskites. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1998;10:1974–1983.
44. Caignaert V., Millange F., Domengès B., Raveau B. A New Ordered Oxygen-Deficient Manganite Perovskite: $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1999;11:930–938.

45. Barnabé A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P. Barium-Based Manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ with $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}$: Phase Transitions and Magnetoresistance Properties. *Chem. Mater.* 1998;10:252–259.
46. Woodward P. M., Vogt T., Cox D. E., Arulraj A., Rao C. N. R., Karen P., Cheetham A. K. Influence of Cation Size on the Structural Features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ Perovskites at Room Temperature. *Chem. Mater.* 1998;10:3652–3665.
47. Филонова Е. А., Кузьмина Е. А., Петров А. Н. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ce}$). *Журнал физической химии*. 2003;77(2):199–205. (Filonova E. A., Kuzmina E. A., Petrov A. N. Phase equilibria and the crystal structure of phases formed in $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{or Ce}$) systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2003;77(2):147–153.
48. Chen Y., Yuan H., Tian G., Zhang G., Feng S. Mild hydrothermal synthesis and magnetic properties of the manganates $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *J. Solid State Chem.* 2007;180(1):167–172.
49. Castillo-Martínez E., Williams A. J., Attfield J. P. High-temperature neutron diffraction study of the cation ordered perovskites $\text{TbBaMn}_2\text{O}_{5+x}$ and $\text{TbBaMn}_2\text{O}_{5.5-y}$. *J. Solid State Chem.* 2006;179(11):3505–3510.
50. Millange F., Suard E., Caignaert V., Raveau B. Y. BaMn_2O_5 : crystal and magnetic structure reinvestigation. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(1):1–9.
51. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Molenda J., Dabrowski B. Crystal structure and oxygen storage properties of $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ and Y) oxides. *Mater. Res. Bull.* 2015;65:116–122.
52. Cheruy M. N. D., Joubert J. C. Données cristallographiques sur une nouvelle série de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux. *J. Solid State Chem.* 1981;40(1):14–19.
53. Meng J., Satoh H., Kamegashira N. Crystal structure refinement of tetragonal $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. *J. Alloys and Comp.* 1996;244:75–78.
54. Kamegashira N., Satoh H., Mikami T. Superstructure of tetragonal $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. *J. Alloys and Comp.* 2000;311:69–73.
55. Lamire M., Daoudi A. Les solutions solides $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). *J. Solid State Chem.* 1984;55(3):327–330.
56. Missyul A. B., Zvereva I. A., Palstra T. T. M. The formation of the complex manganites $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$). *Mater. Res. Bull.* 2012;47(12):4156–4160.
57. Ueno S., Meng J., Kamegashira N., Saito-Nakano H., Enami K. Crystal structure of a layered perovskite, barium europium manganese oxide $[\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7]$. *Mater. Res. Bull.* 1996;31(5):497–502.
58. Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A. K., Rao C. N. R. Effect of Dimensionality on the Giant Magnetoresistance of the Manganates: A Study of the $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ Family. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):448–450.
59. Benabad A., Daoudi A., Salmon R., Le G. Flem Les phases SrLnMnO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), BaLnMnO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) at $\text{M}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$). *J. Solid State Chem.* 1977;22(2):121–126.

60. Kamegashira N., Ueno S., Saito-Nakano H., Enami K. Physical properties and high resolution electron microscope study of barium neodymium manganese tetra oxide [BaNdMnO₄]. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(2):111–217.
61. Taguchi H., Kido H., Kato M., Hirota K. The crystal structure and electrical properties of K₂NiF₄-type (Ca_{2-x}Sm_x)MnO₄. *Mater. Res. Bull.* 2015;64:318–322.
62. Gaudin E., Goglio G., Besnard A., Darriet J. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the manganate La₂Ca₂MnO₆(O₂) related to the hexagonal perovskite-type structure. *J. Solid State Chem.* 2003;175(1):124–131.
63. Wang Y.-X., Bie L.-J., Du Y., Lin J.-H., Loong C.-K., Richardson Jr J. W., You Li -P. Hexagonal perovskite-intergrowth manganates: Ln₂Ca₂MnO₇ (Ln = La, Nd and Sm). *J. Solid State Chem.* 2004;177(1):65–72.
64. Гаврилова Л. Я., Аксенова Т. В., Черепанов В. А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе La–M–Fe–O (M = Ca, Sr). *Журнал неорганической химии.* 2008 ; 53 (6) : 1027–1033. (Gavrilova L. Ya., Ak-senova T. V., Cherepanov V. A. Phase Equilibria and Crystal Structures of Complex Oxides in Systems La–M–Fe–O (M = Ca or Sr). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008;53(6): 953–958.)
65. Dann S. E., Currie D. B., Weller M. T., Thomas M. F., Al-Rawwas A. D. The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ δ ≤ 0.5). *J. Solid State Chem.* 1994;109(1):134–144.
66. Patrakeev M. V., Bahteeva J. A., Mitberg E. B., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Poeppelmeier K. R. Electron/hole and ion transport in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}. *J. Solid State Chem.* 2003;172(1):219–231.
67. Alario-Franco M. A., Henche M. J. R., Vallet M., Calbe J. M. G., Grenier J.-C., Wattiaux A., Hagenmuller P. Microdomain texture and oxygen excess in the calcium-lanthanum ferrite: Ca₂LaFe₃O₈. *J. Solid State Chem.* 1983;46(1):23–40.
68. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the nonstoichiometric perovskite Sr₂LaFe₃O_{8+y} by Mössbauer spectroscopy and a comparison with SrFeO_{3-y}. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):75–85.
69. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the rare-earth perovskites Sr₂MFe₃O_{8+y} by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):86–98.
70. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y} I: (0 ≤ y ≤ 0.10). *J. Solid State Chem.* 1996;124(2):278–286.
71. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y} II. (0.15 ≤ y ≤ 0.33). *J. Solid State Chem.* 1996;125(2):125–132.
72. Tugova E. A., Popova V. F., Zvereva I. A., Gusarov V. V. Phase Diagram of the La-FeO₃–LaSrFeO₄ System. *Glass Physics and Chemistry* 2006;32(6):674–676.
73. Velinov N., Brashkova N., Kozhukharov V. Synthesis, structure and conductivity of layered perovskites. *Ceramics – Silikáty.* 2005;49(1):29–33.

74. Lee J. Y., Swinnea J. S., Steinfink H., Reiff W. M., Pei S., Jorgensen J. D. The Crystal Chemistry and Physical Properties of the Triple Layer Perovskite Intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 1993;103(1):1–15.
75. Alario-Franco M. A., Joubert J.-C., Lévy J.-P. Anion deficiency in iron perovskites: The $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ solid solution I: $0,6 < x < 0,8$. *Mater. Res. Bull.* 1982;17(6):733–740.
76. Brinks H. W., Fjellvag H., Kjekshus A., Hauback B. C. Structure and Magnetism of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2000;150(2):233–249.
77. Kim M. G., Ryu K. H., Yo C. H. Nonstoichiometry and Physical Properties of the Two Dimensional $\text{Sr}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$ System. *J. Solid State Chem.* 1996;123(1):161–167.
78. Gurusinghe N. N. M., de la Figuera J., Marco J. F., Thomas M. F., Berry F. J., Greaves C. Synthesis and characterisation of the $n = 2$ Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_2\text{Sr}(\text{Ba})\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$). *Mater Res. Bull.* 2013;48(9):3537–3544
79. Gibb T. C., Matsuo M. A study of the oxygen-deficient perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-y}$ by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;81(1):83–95.
80. González-Calbet J. M., Parras M., Vallet-Regí M., Grenier J. C. Anionic vacancy distribution in reduced barium-lanthanum ferrites: $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-x/2}$ ($1/2 \leq x \leq 2/3$). *J. Solid State Chem.* 1991;92(1):110–115.
81. Samaras D., Collomb A., Joubert J. C. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.* 1973; 7(3):337–348.
82. Garcí-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New «123» Family: $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_z$, (I), $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$. *J. Solid State Chem.* 1993 ; 104 (2) : 232–238.
83. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New “123” Family: $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_z$, (II), $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Eu}$. *J. Solid State Chem.* 1993;105(2):363–370.
84. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New “123” Family: $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_z$, (III), $\text{Ln} = \text{Gd}$. *J. Solid State Chem.* 1993;110(1):142–149.
85. Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Lynn J. W., Rosov N., Sora I. N., Karen V. L., Mighell A. D., A. Santoro Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ Phases. *J. Solid State Chem.* 1998 ; 136 (1) : 21–33.
86. Lindén J., Kjekshus A., Karen P., Miettinen J., Karppinen M. A ^{57}Fe Mossbauer Study of $\text{REBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ Triple Perovskites with Varied Oxygen Content ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{and Y}$). *J. Solid State Chem.* 1998;139(1):168–175.
87. Lindén J., Karen P., Kjekshus A., Miettinen J., Karppinen M. Partial Oxygen Ordering in Cubic Perovskite $\text{REBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$). *J. Solid State Chem.* 1999;144(2):398–404.
88. Karen P., Woodward P. M., Santhosh P. N., Vogt T., Stephens P. W., Pagolay S. Verwey Transition under Oxygen Loading in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($\text{R} = \text{Nd and Sm}$). *J. Solid State Chem.* 2002;167:480–493.
89. Karen P., Woodward P. M. Synthesis and structural investigations of the double perovskites $\text{REBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}$). *J. Mater. Chem.* 1999;9:789–797.

90. Linden J., .Karen P., Yamauchi H., Karppinen M. Valence mixing, separation and ordering in double-cell perovskite $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+w}$. *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 2004;272–276:267–268.
91. Volkova N. E., Lebedev O. I., Gavrilova L. Ya., Turner S., Gauquelin N., Motin Seikh Md., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B., Van Tendeloo G. Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$: Implication for Magnetism and Oxygen Stoichiometry. *Chem. Mater.* 2014;26:6303–6310.
92. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I., Trifonova M. V., Bukhner O. A. Phase Equilibria in the La-Me-Co-O (Me = Ca, Sr, Ba) Systems. *Lonics.* 1998;4:309–315.
93. Wong-Ng W., Laws W. J., Yan Y. G. Phase diagram and crystal chemistry of the La–Ca–Co–O system. *Solid State Sci.* 2013 ; 17 : 107–110.
94. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Phase equilibria in the La-Sr-Co-O system and thermodynamic stability of the single phases. *Proc. IV Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV)*, Yokohama, Japan, 1995;95–1:434–443.
95. Гаврилова Л. Я., Черепанов В. А., Сурова Т. В., Баймиструк В. А., Воронин В. И. Фазовые равновесия и кислородная нестехиометрия сложнооксидных фаз в системе La–Ca–Co–O. *Журнал физической химии.* 2002;76(2):210–216. (Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A., Surova T. V., Baimistruk V. A., Voronin V. I. Phase equilibria and oxygen nonstoichiometry in complex oxide phases of the La–Ca–Co–O system. *Russ. J. Phys. Chem.* 2002;76(2):150–156.).
96. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Filonova E. A., Trifonova M. V., Voronin V. I. Phase equilibria in the La–Ba–Co–O system. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(6):983–988.
97. Kononjuk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A., Anishchik V. M. Preparation and properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$). *J. Solid State Chem.* 1983;48:209–214.
98. Толочко С. П., Конончук И. Ф. Получение и электрические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$; $0 < y \leq 1$). *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1981;27(12):2610–2613.
99. Patil S. B., Keer H. V., Chakrabarty D. K. Structural, electrical and magnetic properties in the system $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$. *Phys. stat. sol.* 1979;52a:681–686.
100. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М. Термодинамические свойства кобальтитов редкоземельных элементов состава RCoO_3 . *Журнал физической химии.* 1984;58(1):50–53.
101. Seppanen M., Kyto M., Taskinen P. Stability of the ternary phases in the La Co O system. *Scand. J. Met.* 1979;8:199–204.
102. Толочко С. П., Конончук И. Ф., Новик С. Ф. Получение и свойства твердых растворов в системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Журнал неорганической химии.* 1985;30:2079–2083.
103. Wong-Ng W., Laws W., Talley K. R., Huang Q., Yan Y., Martin J., Kaduk J. A. Phase equilibria and crystal chemistry of the $\text{CaO}-\frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CoO}_2$ system at 885°C in air. *J. Solid State Chem.* 2014;215:128–134.

104. Gavrilova L. Ya., Aksenova T. V., Volkova N. E., Podzorova A. S. Cherepanov V. A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems. *J. Solid State Chem.* 2011;184(8):2083–2087.
105. Hervoches C. H., Fjellva H., Kjekshus A., Miksch Fredenborg V., Hauback B. C. Structure and magnetism of rare-earth-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. *J. Solid State Chem.* 2007;180:628–635.
106. Nonga N. V., Ohtaki M. Power factors of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ oxides. *Solid State Commun.* 2006;139:232–234.
107. James M., Cassidy D., Glossens D. J., and Withers R. L. The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2004;177:1886–1895.
108. Withers R. L., James M. and Glossens D. J. Atomic ordering in the doped rare earth cobaltate $\text{Ln}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2003;174:198–208.
109. James M., Avdeev M., Barnes P., Morales L., Wallwork K., Withers R. Orthorhombic superstructures within the rare earth strontium-doped cobaltate perovskites: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+} , Dy^{3+} – Yb^{3+} ; $0.750 \leq x \leq 0.875$). *J. Solid State Chem.* 2007;180:2233–2247.
110. Istomin S. Ya., Drozhzhin O. A., Svensson G., Antipov E. V. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, Ln = Y, Sm–Tm, $0.1 \leq x \leq 0.5$. *Solid State Sci.* 2004;6:539–546.
111. Thorogood G. J., Orain P.-Y., Ouvry M., Piriou B., Tedesco T., Wallwork K. S., Herrmann J., James M. Structure, crystal chemistry and magnetism of rare earth calcium-doped cobaltates: $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{4+\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Solid State Sci.* 2011;13:2113–2123.
112. Taguchi H., Kido H., Tabata T. Relationship between crystal structure and electrical property of K_2NiF_4 -type $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{1+x})\text{CoO}_{4-d}$. *Physica B.* 2004;344:271–277.
113. Wang Y., Nie H., Wang S., Valshook V. $\text{A}_{2-2\alpha}\text{A}'_{\alpha}\text{BO}_4$ -type oxides as cathode materials for IT-SOFC (A = Pr, Sm; A' = Sr; B = Fe, Co). *Solid State Ionics.* 2006;60:1174–1178.
114. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, Closely Related to the “112” Structure. *J. Solid State Chem.* 1999 ; 142 : 247–260.
115. Anderson P. S., Kirk C. A., Knudsen J., Reaney I. M. West A. R. Structural characterization of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). *Solid State Sci.* 2005;7:1149–1156.
116. Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Lio S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permiation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Mater.* 2008;56:4876–4889.
117. Motin Seikh Md., Simon Ch., Caignaert V., Pralong V., Lepetit M. B., Boudin S., Raveau B. New Magnetic Transitions in the Ordered Oxygen-Deficient Perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$. *Chem. Mater.* 2008;20:231–238.

118. Kim J.-H., Kim Y., Connor P. A., Irvine J., Bae J., Zhou W. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*. 2009;194:704–711.
119. Rautama E.-L., Caignaert V., Boullay Ph., Kundu Asish K., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B. New Member of the “112” Family, $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Chem. Mater.* 2009;21:102–109.
120. Aksenova T. V., Gavrilova L. Yu., Yaremchenko A. A., Cherepanov V. A., Khariton V. V. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Mat. Res. Bull.* 2010;45:1288–1292.
121. Аксенова Т. В., Гаврилова Л. Я., Цветков Д. С., Воронин В. И., Черепанов В. А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Журнал физической химии*. 2011;85(3):493–499.
122. Gillie L. J., Hadermann J., Hervieu M., Maignan A., Martin C. Oxygen Vacancy Ordering in the Double-layered Ruddlesden-Popper Cobaltite $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{7-\delta}$. *Chem. Mater.* 2008;20:6231–6237.
123. Siwen L., Yufang R. The synthesis and physical properties of the new layered lanthanide alkaline earth cobalt oxides $[\text{Ln}_2\text{MCo}_2\text{O}_7]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$). *Mater. Res. Bull.* 1994;29(9):993–1000.